

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007431600 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1988-065535/198810

XRAM Acc No: C88-029305

XRPX Acc No: N88-049642

Moisture resistant toner for electrophotography - contg. phenol cpd. as charge control agent

Patent Assignee: NIPPON KAYAKU KK (NIPK )

Inventor: HOSOI H; SHINDO S; SHINMOTO M

Number of Countries: 004 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 258651	A	19880309	EP 87111144	A	19870801	198810 B
JP 63038958	A	19880219	JP 86181862	A	19860804	198813
US 4795690	A	19890103	US 8779758	A	19870730	198904
EP 258651	B1	19931103	EP 87111144	A	19870801	199344
DE 3788024	G	19931209	DE 3788024	A	19870801	199350
			EP 87111144	A	19870801	
JP 95066204	B2	19950719	JP 86181862	A	19860804	199533
KR 9410125	B1	19941021	KR 878527	A	19870804	199637

Priority Applications (No Type Date): JP 86181862 A 19860804

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; A3...8929; JP 61003149; No-SR.Pub; US 4480021; WO 8203866

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 258651	A	E	11		
US 4795690	A		7		
EP 258651	B1	E	11	G03G-009/08	
DE 3788024	G			G03G-009/08	Based on patent EP 258651
JP 95066204	B2		1	G03G-009/097	Based on patent JP 63038958
KR 9410125	B1			G03G-009/08	

Abstract (Basic): EP 258651 A

A toner includes the phenol cpd. of formula (I). The toner is pref. of size 1-50 microns. The cpd. (I) is pref. alpha-form crystal which gives intense X-ray diffraction peaks at 10.7, 11.3, 15.9, 17.2, 19.9, 20.8, 23.4 and 30.6.

ADVANTAGE - The cpd. is a charge control agent and has good compatability with the toner binder. The toner has good specific chargeability, charge durability and moisture resistance.

0/2

Abstract (Equivalent): EP 258651 B

A toner for an electrophotographic process which comprises a charge control compound represented by the following formula (1).

Dwg.1/2

Abstract (Equivalent): US 4795690 A

Electrophotographic toner comprises bis(2,6-dimethylphenol)-sulphone of formula (I). Pref. the toner particle size is 1-50 micron and the cpd. has alpha-form crystal structure giving intensive peaks at 10.7, 11.3, 15.9, 17.2, 19.2, 20.8, 23.4 and 30.6 (o) on an X-ray diffraction pattern. ADVANTAGE - (I) is a charge control agent. The toner has superior chargeability and charge durability and is not influenced by thermal history during its prepn.

(7pp)

Title Terms: MOIST; RESISTANCE; TONER; ELECTROPHOTOGRAPHIC; CONTAIN; PHENOL ; COMPOUND; CHARGE; CONTROL; AGENT

Derwent Class: A89; E14; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/097

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E10-A10B; G06-G05

JP-63038958

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0231 0306 0495 3006 0537 1288 3181 2326 2541 2542 3251  
2651 2806 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 034 04- 055 056 074 076 081 082 143 146 27& 368 386 393 479 50&  
53& 532 533 535 575 592 593 609 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C316 G017 G019 G100 H4 H402 H442 H8 K0 K442 M1 M121 M142 M210 M211  
M240 M283 M320 M414 M510 M520 M532 M540 M710 M781 M903 M904 Q347  
R07781-U

Specific Compound Numbers: R07781-U

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-38958

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月19日

G 03 G 9/08

3 4 6

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭61-181862

⑰ 出 願 昭61(1986)8月4日

⑱ 発 明 者 進 藤 成 人 埼玉県与野市上落合1039

⑲ 発 明 者 細 井 啓 臣 埼玉県浦和市文蔵1-10-20

⑳ 発 明 者 新 本 昭 樹 埼玉県与野市上落合1090

㉑ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

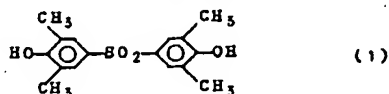
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

1. 下記式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真用トナー。



3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は電子写真用トナーに関する。更に詳しくは特定のフェノール性化合物を含有することを特徴とする電子写真用トナーに関する。

従来の技術

静電気を利用した画像形成プロセスの一般的な方法は、ガラスビーズ、鉄粉等のキャリアとの接触摩擦によりトナーに帯電させ、次いでこれを光導電体(セレン、酸化亜鉛、硫化カドミ等)で

形成された感光体上の静電潜像に作用せしめ、これを顕像化し、さらに加熱又は圧力等により定着させることによって達成されるものである。

一般にトナーと称される着色微粒子は、バインダー樹脂を主体に着色剤及び荷電制御剤を必須成分としてその他流動剤、かぶり防止剤等から構成されており、この内キャリアとの摩擦帯電による電荷の保持及びトナーの荷電特性を制御する働きを持つ荷電制御剤は、トナー成分中特に重要な成分である。

トナーに要求される品質特性としては帯電性及びその経時安定性、流動性等が挙げられるが、これはいずれも用いられる荷電制御剤によって大きく影響されるものである。

従来トナー用荷電制御剤としては、2:1型含金錯塩染料(特公昭45-26478、同41-201531)フタロシアニン顔料(特開昭52-45931)、ナリナル酸の金属錯体(特開昭53-122726)、芳香族ダイカルボン酸の金属錯体(特公昭59-7384)、ニグロシン

系染料、各種4級アミン(特電気学会誌1980第4巻第3号P-144)が知られているが、これらを制御剤として用いたトナーは、帯電性及びその経時安定性等トナーに要求される品質特性を十分に満足させるものではない。

例えば負荷電制御剤として知られる2:1含金錯塩染料を用いたトナーは、帯電量については実用レベルにあるものの紙等の基材に対する付着性が劣り、かつ耐湿性を十分に満足しない為に帯電の経時安定性が悪く、その結果反復画像形成能が劣る欠点を持っている。

更に2:1含金錯塩染料は本質的に黒を中心とした色相を有している為に、黒を中心とした限定された色相のトナーにしか使用出来ないという欠点がある。無色に近い負荷電制御剤として芳香族ダイカルボン酸の金属錯体が挙げられるが(特公昭59-7384)このものは完全な無色とはなり得ないという点や、帯電量が2:1含金錯塩染料に比べて劣るという欠点がある。又無色の負荷電制御剤で帯電量が2:1含金錯塩染料と同性能

又トナー製出時の熱履歴の影響を受けることのない安定したトナーが製出されることを見出し、本発明を完成させたものである。

式(1)の化合物は荷電制御剤として働き、このものはバインダー樹脂との相容性が良好であり、トナーに含有せしめた場合トナーの比帯電量が高くかつ耐湿性に基づく帯電量の経時安定性が高いので、反復画像形成能が非常にすぐれる。又式(1)の化合物はトナー製出時の加工温度よりも融点が高く、極めて安定してトナーを製出することが出来る。

式(1)で示される化合物は例えば次のようにして製出される。

200mlコルベン中に2,4-キシレノール61gとn-オクタン50mlを仕込み攪拌下80℃まで昇温する。次に濃硫酸25.8gを滴下後、更に反応温度を140~180℃とし生成水を共沸除去する。このようにして得られた反応液中より結晶物を分別、洗浄し、取り出し後80℃にて乾燥し式(1)で示される化合物を得る。(収量72.7g、

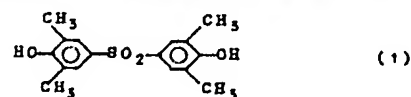
を持つものとしては特開昭61-5149に紹介された化合物が公知であるが、このものは融点がトナー製出時の加工温度(180℃~260℃)よりも低い為にトナー加工時種々のトラブルが発生し安定したトナーを製出することが困難であるという欠点がある。

発明が解決しようとする問題点

無色で適用範囲の広い荷電制御剤で、帯電性及びその経時安定性にすぐれ、なまかつトナー製出時に安定した加工性を示すトナーの開発が望まれている。又、環境汚染防止の観点から重金属を含まない荷電制御剤の方が好ましい。

問題点を解決する為の手段

本発明者らは前記したような要望を満たすトナーを開発すべく鋭意研究した結果、次式(1)



で表される化合物をトナーに含有せしめることによりトナーの帯電性及びその経時安定性が優れ、

収率95.0%)この結晶は添付第1図に示されるようなX線回折図を与える結晶形(α型結晶)を有する。第1図から明らかなように10.7, 11.3, 15.9, 17.2, 19.9, 20.8, 23.4, 及び30.6(°)に強いピークを有する。このα型結晶をカ性ソーダ水溶液に溶解後、塩酸中和し、分別、洗浄後、80℃にて乾燥することにより別の結晶形を有する結晶(β型結晶)をえることができる。この結晶は第2図に示されるようなX線回折図を与える。

本発明を実施するためにはα型、β型いずれの結晶形のものも使用しうるがα型結晶がより好ましい。

式(1)の化合物を含有した電子写真用トナーを製造する一般的な方法としては式(1)の化合物、着色剤、バインダー樹脂を加熱ニーダー、2本ローラー等の加熱処理可能な装置により溶融下(通常は180~260℃に加熱される)混練し冷却固化したものを、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機により1~50μmの粒径に粉砕するという

れ自体公知の方法によつて製造される。なお式(1)の化合物、着色剤、バインダー樹脂を有機溶剤等に一旦溶解(一部分散状態)しこれを水中に於けて析出した固型分を粉砕するという方法も採用出来る。前記においてバインダー樹脂の例としては、アクリル樹脂、ポリステレン樹脂、ステレン-メタアクリレート共重合体エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が、又着色剤の例としては、例えば Kayaset Red A-G (日本化薬製 CI Solvent Red 179)、Kayaset Blue F R (同、CI Solvent Blue 105)、CI Solvent Yellow 114、<sup>カ</sup>ーボンブラック等がそれぞれ挙げられる。

式(1)の化合物の使用量はバインダー樹脂100重量部に対して0.5~30重量部(好ましくは0.5~10重量部)である。

なおトナーには酸化珪素の如き流動剤、鉱物油の如きかぶり防止剤、金属せつけん等を必要に応じて加えても良い。

式(1)の化合物は無色であることから、トナーに要求される色相に合わせて任意の色相の染料を

汚染性が良好である。

本発明のトナーはキャリアーと混合されて現像剤が形成されるがキャリアーとしては公知のものを任意に選んで使用され、例えば鉄粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ及びこれらの表面を樹脂で処理したものなどが用いられる。なおトナーとキャリアーの混合比は通常トナー：キャリアー比で1：2~40重量比である。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中「部」は特に限定しない限り重量部を表す。

#### 実施例1

ステレン-アクリル酸メチルエステル

の共重合体(バインダー樹脂) 100部

式(1)の化合物( $\alpha$ 型結晶) 2部

カーボンブラック(着色剤) 5部

を加熱ニーダーにて溶融混合処理(220℃×10分)し、冷却後ヘンマーミルにて粗粉砕し、次いで分級篩のついたジェットミルにて5~10 $\mu$ の大きさに分級し、本発明の静電写真用ト

着色剤として選定することが可能であり、染料料の本来の色相を何ら阻害することがない。荷電制御剤として重要な特性である帯電性についても、公知の制御剤を含有したトナーのそれがブローオフ測定器による測定でサリチル酸の金属錯体が40~50 $\mu$ C/g、特開昭61-5149の化合物が90~100 $\mu$ C/g、2：1型金属錯塩染料が70~80 $\mu$ C/gであるのに対し、式(1)の化合物を含有したトナーは140~150 $\mu$ C/gと優れた水準にあり極めて鮮明な画像を与える。又式(1)の化合物を含有したトナーは耐湿性も極めて優れている為に反復画像形成能が極めて良好で帯電量の経時安定性が優れている。更に式(1)の化合物は4,4'-ジヒドロキシジフェニール系誘導体の中でも融点が300~305℃と極めて高く、他の誘導体に比べて溶解の熱安定性を保持している為にトナー加工時の熱履歴の影響を受けることなく安定してトナーを製出出来る。

式(1)の化合物は重金属を含有していないので環境汚染のおそれも小さく、えられた画像の白場

ナーを得た。このトナーの加工安定性を見る為に前記したようなトナー化の操作を5回くり返し実施した。得られたトナーについて、200 meshの鉄粉キャリアと5：95(トナー：鉄粉キャリア)の重量比で混合し、ブローオフ装置により、トナー製出直後の比帯電量及び100%湿度中に1週間放置した後の比帯電量を測定したところ、表の結果の如く極めて加工性に優れたトナーであることがわかった。

更に前記のキャリアーとトナーを混合したものをを用いて混合直後と100%湿度中に1週間放置したあとで、複写機(Fuji Xerox 4790)にて5000枚コピーしたところ、混合直後と1週間放置後のトナーではコピー枚目及び5000枚目の間に全く差のなく階調性に優れた鮮明な画像を与えた。

又、5000枚目のコピーについて汚染性テスト<sup>(注)</sup>を実施したところ表の如く汚染性に優れていた。(後記第1表)

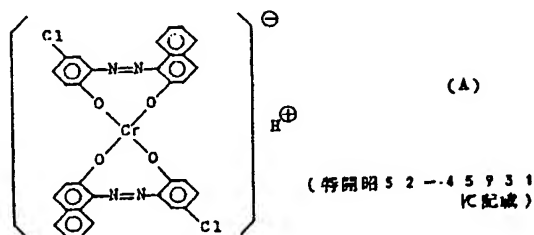
(注)汚染性テスト：JIS L-0823に基

つき、字振型試験機にて5000枚目のベタ画像上を軟質塩化ビニル白色シート（ポリ塩化ビニル樹脂50部、ジオクタルフタレート45部、酸化チタン5部で溶成されたもの）で100回摩擦する。摩擦後の塩化ビニルシートの汚染度をJIS汚染用グレースケールにて判定した。判定値は1〜5級の5段階表示で数値が大きいほど汚染が少ないことを意味する。

## 実施例2

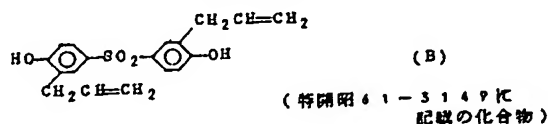
ポリエステル樹脂	200部
式(1)の化合物(β型結晶)	3部
カーボンブラック	5部

をミキサボールミルにて混合・粉砕し、次いで加熱ニーダーにて溶融混練（250℃×15分）し、冷却固化後、分級装置のついたジェットミルにて粉砕分級し5〜8μmのトナーを得た。実施例1と同様に、同操作を5回くり返し得られたトナーについて、それぞれ実施例1と同様に比帯電量、汚染性テストを実施したところ第1表の結果を得た。



## 比較例2

実施例における式(1)の化合物の代わりに下記構造式(B)で表される4,4'-ジヒドロキシアフエニール化合物を用いて実施例1と同様に処理し現像用トナーを調製したこの現像用トナーを用いて実施例1と同様に比帯電量を測定し第1表の結果を得た。第1表の結果から明らかなように5回くり返し製出したトナー間の比帯電量にバラツキが大きく加工安定性に劣ることが認められた。



以上の比較試験から式(1)の化合物を含有した

更に前記のキャリアとトナーを混合したものを用いて混合直後と、100多湿度中に1週間放置したあとで複写機(RICOPY RT-5050(株)リコー製)にて、5000枚コピーしたところ、混合直後と、1週間放置後のトナーとでは全く差のない階調性に優れた鮮明な画像が得られた。比較例1

実施例1における式(1)の化合物の代わりに下記構造(A)の2:1Cr錯塩染料を用いて実施例1と同様の処理をして、現像用トナーを調製した。このものの5回くり返した比帯電量及び、それを用いて得られた画像の汚染性テストの結果は第1表の如くであった。又この現像剤を用いて実施例と同様に5000枚コピーしたところ、1枚目の画像に比べ5000枚目はかぶり現象が起き、鮮明さに欠けたものであり連続画像形成能の劣ることが認められた。

トナーは比帯電量が大きく、かつ、経時安定性、汚染性、及び加工安定性が良好であるという特性を兼ねそなえているという点で公知のトナーに優れていることが明らかである。

第1表

	比 帯 電 量										汚染性テスト (級)
	1 回 目		2 回 目		3 回 目		4 回 目		5 回 目		
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
実施例 1	-24.7	-24.6	-24.6	-24.6	-24.3	-24.4	-25.1	-24.9	-24.8	-24.8	4 - 5
実施例 2	-24.0	-25.9	-23.8	-23.9	-24.0	-23.9	-23.8	-23.9	-24.1	-23.9	4 - 5
比較例 1	-19.4	-2.2	-18.9	-2.6	-19.7	-2.4	-19.2	-2.0	-18.8	-2.0	1 - 2
比較例 2	-23.3	-23.1	-20.4	-20.0	-19.2	-19.1	-26.4	-25.9	-21.2	-20.8	4 - 5

表中、比帯電量( $\mu\text{C/g}$ )は100多量度1週間  
放電前(A)及び後(B)の測定値である。  
比帯電量1回目～5回目とは、くり返しトナーを  
製出した回数である。

#### 発明の効果

帯電性及びその経時安定性にすぐれかつトナー  
製出時の加工安定性のたかい電子写真用トナーが  
えられた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は $\alpha$ 型結晶のX線回折図、又第2図は $\beta$   
型結晶のX線回折図である。

特許出願人 日本化薬株式会社

